(54) COATING COMPOSITION AND COATING FILM

(11) 3-192172 (A) (43) 22.8.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-333419 (22) 22.12.1989

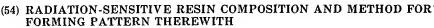
(72) DAICEL CHEM IND LTD (72) MASAHIRO ASAMI(1)

(51) Int. Cl⁵. C09D133/04,C08L33/04

PURPOSE: To prepare a coating compsn. which can be directly applied to a film and gives a coating film excellent in the transparency and resistance to steam whitening by mixing an aq. soln. of an acrylic resin or an aq. dispersion of fine particles of the acrylic resin with an aq. dispersion of an acrylic resin

contg. a conductive copolymer.

CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by mixing: 5-50wt.% (solid basis) compsn. comprising an aq. soln. of a copolymer or an aq. dispersion of particles (with diameters of $0.1\mu m$ or lower) of the copolymer which comprises an α,β -unsatd. carboxylic acid, an alkyl (meth)acrylate, and a vinylic monomer as needed and has an acid value of 10-200 and in which at least 30% of carboxyl groups are converted into a salt; with 95-50wt.% (solid basis) aq. dispersion comprising 0.5-20 pts.wt. monomer mixture consisting of a conductive vinylic monomer having a sulfonic acid (salt) group and a vinylic monomer copolymerizable therewith and 100 pts.wt. monomer mixture consisting of an α,β -unsatd. carboxylic acid, an alkyl (meth)acrylate, and a vinylic monomer.



(11) 3-192173 (A) (43) 22.8

(43) 22.8.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-329608 (22) 21.12.1989

(%) TOYO GOSEI KOGYO K.K. (72) KEIICHI HAYASHI(2)

(51) Int. Cl⁵. C09D133/08,C08L33/08,C09D5/00,G03F7/004,G03F7/039

PURPOSE: To prepare the title compsn. having a high sensitivity, a wide tolerance in development, and an excellent long-term stability by compounding a compd. generating an acid when exposed to a radiation and a high-molecular compd.

having a specific structural unit.

CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by compounding a compd. generating an acid when exposed to a radiation (e.g. an onium halide or BF₄⁻ salt) and a high-molecular compd. having a structural unit of formula I (wherein R₁ is H or CH₃; R₂ and R₃ are each H, lower alkyl, aryl, or aralkyl; and R₄ is lower alkyl, aryl, or aralkyl) (e.g. a high-molecular compd. having a structural unit of formula II). The compsn., having a high sensitivity, a wide tolerance in development, and an excellent long term stability, is applied to a substrate board and dried to give a radiation-sensitive resin layer, which is exposed to a radiation in accordance with a desired pattern, heated at 50-180°C, and developed with a developing soln. to form the pattern.

(54) WATER-BASED COATING RESIN COMPOSITION

(11) 3-192174 (A)

(43) 22.8.1991 (19) JP

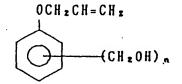
(21) Appl. No. 64-329481 (22) 21.12.1989

(71) DAINIPPON INK & CHEM INC (72) REIJI TAKEHARA(1)

(51) Int. Cl⁵. C09D163/00,C08G59/14,C08L33/04,C08L63/00,C09D151/08,C09D163/00

PURPOSE: To prepare the title compsn. excellent in the adhesion to a metallic material and capable of forming an excellent coating film as a can inside coating material by dispersing a resin mixture contg. a carboxylated resin compsn. and a specific compd. in an aq. medium.

CONSTITUTION: A carboxylated resin compsn. obtd. by copolymerizing a vinylic monomer mixture contg. a carboxylated vinylic monomer [e.g. (meth)acrylic acid] in the presence of an epoxy resin is mixed with a compd. of the formula (wherein (n) is 1-3). The obtd. resin mixture is dispersed in an aq. medium to give the title compsn. which is excellent in the adhesion to a metallic material and used for coating a plate material for producing a blanked or drawn can and for coating the can inside. The coating film obtd. from the compsn. has an excellent resistance to hot water, shows little dissolution of water-solubles from the coating film into the can contents, and thus is excellent in the food hygiene and flavour-keeping properties.



⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

四公開特許公報(A)

平3-192173

®Int. Cl. 5 C 09 D 133/08 C 08 L 33/08 33/08

識別配号 PDRLHÛ LHV

庁内整理番号 8016-4 J 8016-4 J

❸公開 平成3年(1991)8月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全19頁)

会発明の名称

感放射線樹脂組成物及び該感放射線樹脂組成物を用いたバターン形 成方法

②特 頤 平1-329608

> 29出 頤 平1(1989)12月21日

700発明 考 林

敬

千葉県船橋市米ケ崎町563番地 東洋合成工業株式会社感

光材研究所内

個発 明 者 \mathbf{H} 信

千葉県船橋市米ケ崎町563番地 東洋合成工業株式会社感

光材研究所内

73発 昍

英 夫 千葉県船橋市米ケ崎町563番地 東洋合成工業株式会社感

光材研究所内

外1名

加出 願 人 東洋合成工業株式会社

千葉県市川市上妙典1603番地

70代 理 人 弁理士 光石 英俊

最終頁に続く

阳

L発明の名称

導放射線樹脂組成物及び眩眩放射線樹 物を用いたパターン形成方法

- 2.特許請求の範囲
 - 1) (4)放射線の風射により酸を発生する化合物

(1) 定级一篇不(1)

(式中、R,は水素又はメチル叢を表わし、 R、及びR、はそれぞれ水素。低級アルキ ル基。アリール基及びアラルキル基を衰 わし、R.は低級アルキル基。アリール基 及びアラルキル基を裹わす。)

で表わされる 遊草位を有する裏分子化合物 とを含有するととを特徴とする感飲射線影響 組織物。

2)① (4)放射線の照射により酸を発生する化 合物と、(6)下記一般式(1)

(式中、R,は水素又はメチル薬を表わし、 R。及びR。はそれぞれ水素、低級アル キル茶。アリール茶及びアラルキル茶 を表わし、R.は低級アルキル盆。アリ ール基及びアラルキル基を変わす。) で表わされる構造単位を有する高分子化 合物とを合有する感放射線樹脂組成物を 薬板に塗布。乾燥して感放射線衡器層を 形成し、・

- 鉄螺放射線樹脂層に所定のパターンに従 って放射線を照射し、
- 原射済みの上記感放射線樹脂層を約50 **で~180**での範囲で加熱し、
- 次いで、上記感放射線衛期層を複像液で 現像する

(S)871261-8平開科

Macromolecuius, 21, 1475, 1988 & E) . Willson, SPIR 771, 24, 1987; H. 1to. M. Ueda. .D.D.off.用)るペプホる欧なのよちの用まく胨 **並終額幕接載載と勝合小午代賞さき許多功単** 金銭ならえの請不 , アリム時間裏外のイズや 4 静散差がなさえのコ。七ろ蘇考厄を改瓦羅 表プしく雑勉な顔のろ , 3 単改卿よそ行き持 現職技法コ(当よウニリーロ、当よウニホル 火) 胆人でニヤな芭蕉加大時、幾合小さ十半 **発金額(より業務煮却水コ。 (<u>8881</u>,5101,8<u>5</u>** れている (H. Ito. C. G. Willson, Polym. Bag. Sei. ち寒躁なイズなく静散準沿さは田多次及雑焼 , プリろでIの系をい用き改瓦無數 , 広ー 。さるは点穴といくそましてり更る響温の素質 , 却合無水ななそ光期 , ねるあね初司帰患さよ コ合意れたなそ光、ブリム門一のチょよいブ **ホち展開なお衣さす用除まね刃舞塞, ブリら** お衣さり上き本な毛織 31 荷藤原 , はさの 2

キィでも、ガイスの4回動物等がおり送信 ます形象が確い高か式コンな来よのよっている では終い間見でのいなながはないのの な母が後になるない。 (しなのがないないない)

ことを特殊とする感性射線機関組成能を用いて おかかい おび おおり おいかん かい

再級な職権の再級よ

<環代用序の主象無>

<雑菜の茶菓>

. 特別平3-192173(3)

悪いので現像までの期間に感度特性等が安飾する、 ②感度がいまだに不十分であるなどという類問題点を有している。

本発明は以上述べた事情に輸み、育態度を有すると共に現象時の現像許容性が広く且つ経時安定性に優れた新規な感放射線製脂組成物及び該感放射線製脂組成物を用いたパターン形成方法に関する。

<無履を解決するための手段>

本発明者らは前記目的を適成するために微電研究を置ねた結果、放射線の風射により聴を発生する化合物及び特定の構造単位を有する高分子化合物を用いることにより、高感度で、現像時の現像許容性が広く、且つ経時安定性が優れた感放射線質階組成物が得られるとを知思した。

かかる知見に基づく本発明の感飲射線樹脂 組成物の構成は、

 (a) 放射線の照射により微を発生する化 合物と、

(式中、R, は水素又はメチル基を変わし、R_a及びR_aはそれぞれ水素, 低級アルキル基, アリール基及びアラルキル基を表わし、R_aは低級アルキル基, アリール基及びアラルキル基を表わす。)

で表わされる構造単位を有する實分子 化合物とを含有する感放射線樹脂組成 物を基板に塗布,乾燥して感放射線樹脂層を形成し、

- ② 該感放射線樹脂層に所定のバターン に従って放射線を照射し、
- ③ 照射済みの上記感放射線樹脂層を約50℃~180℃の範囲で加熱し、
- ③ 次いで、上記感放射線樹脂層を現像 彼で現像する

ことを特徴とする。

本発明は、前記の一般式(1)の構造単位を有 する高分子化合物を用いることで驚くべきこ とに、前記鉄道を解決できることを見い出し (I) 下配一般式(I)

(式中、R₁は水素又はメチル基を表わし、R₂及びR₃はそれぞれ水素,低級アルキル基。アリール基及びアラルキル基を表わし、R₄は低級アルキル基。アリール基及びアラルキル基を表わす。)で表わされる構造単位を有する高分子化合物とを含有することを特徴とする。

また、一方の本発明にかかる感放射線衡 額組成物を用いたパターン形成方法の構成 は、

2)① (a)放射線の照射により酸を発生する 化合物と、(b)下記・設式(I)

たものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の側に於ける放射線の照射により酸を発生し得る化合物としては、多くの公知化合物及びそれらの混合物を用いればよく、例えば(i)オウムのハロゲン",BF*,PF*,A*F*,SbF*,SiF*,C*O*,CF*,SO*などの塩;側有機ハロゲン化合物:個ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物及び耐感放射線スルホン酸発生化合物などが適当である。

更に辞述すると、(i) オニウム塩としての
のアンモニウム塩の例としては、米田特許第
4,069,055号明報書及び問題4,068,056
号明報書に: のジアゾニウム塩の例としては、
Photogr. Sci. Eng... 18,387(1874), J. Macronol.
Sci.. Chem., A21, 1695(1884), 及びPolymer. 21,
423(1980)に; のヨードニウム塩の例としては、
Macronolecules. 10, 1807(1877), Chem. AEng.
News. Nov. 28, P31(1988), 及びヨーロッパ 許
第0104.143号明報 に: のスルホニウム塩の

、第六七下、第六2日下、第六4日下、第六七八 大千八万 あたらなど、第六一日と発展状で反発面、第 、第七十八 、第七十八 、第七十八 をはない、第七十八 をはなるとして をはなると をなると をなる をなると を

のき、石場合が下代高され公司(1)の原本 産業されられまり(1)大婦―屈祖コ中産業下代 の単度構建、くもり関帯なるコる下背も効単 るる、本合置遅単さ下許多路職し取録のその 第12分単産業系ペニンの引くか単産構造はい 。されらり様なのよの本合置共立か合能する 、素木化タれチ却。5120点。21(1)大檗―

. 8 & T & & W 1

戦し出版金額でより時間の最佳が但、ごれ 美国の、ガンコイ語の間の配合からではく難序を ドウェイサイチログでは、4 4 4 4 4 1 - 1 2 、 解題が ドリースを選出り継行の8084 - 4 1 国公舎、スト

開としては、Polymer 1..<u>17</u>.73 (1985). Polymer Bull.. 14. 279 (1985). 1. Polymer Sei.. 14. 279 (1985). 1. Polymer Sei.. 14. 279 (1986). 1. Org. Chem.. 43. 3055 (1978). 1. Org. Chem.. 43. 3055 (1978). 1. Org. Chem.. 50. 4380 (1985)、特別的 ST-18723号公報,特別的 ST-18723号公報,集別 ST 特別的 ST-18723号公報,集別 4. 139. 852号公報,集別 4. 別時 公長

ルてんなじたロイニの無馬コ爵公号8181 −28 自 档 , Macromolecules, 21, 2001 (1988) , 特 開 昭 小茶でホルスイヤー & CO 無端 31 (8881) 80.45 ⋅28 nagat .esmingang nangtlog , 融合까거 5 てお > J 占 4 元 太 二 の 備 ∨ 本 4 大 一 1 − (2) − 7 ℃ 下 はじしキイセモーS 、「以太陽、おすしろ婚合 **小型額額はホルス雑様放製船。あるワルムコ** るり準まりじロセルニホルスートー(2)ーツひ サントでは倒えば、1,2~ナットキノンジン **合からないないよりでも回。あまずれらつ** るり締まとな過合ホルーとてひゃキャルモト ロヘの雑誌コ群公長574882-08開開替、辦公長 報, 特爾图 60-3628号公報, 特別組 60-138539 公長1818-11-83 田間時 , 跡公長21181-53 田園野 CP=c., 66, 2448 (1982)。特朗图 54-94728号公報。 Amgen. Physik, Chem., 24, 381 (1918), J. Phys. "想合からなてじイルチャロハの兼理に難 及 8987862-08 期間 , 禁公長788201-08 時期

計、辦公長8528561-82 國國計、辦公長18585 -

(4)5173(1-5平開群 84 職会 、砂合かいネホスルモトロハビイル

単位と観合せて用いられる構造単位としては、 何えばエチレン。プロピレン。イソプチレン。 プタリエン,イソプレンなどのエテレン不動 和オレフィン質、スチレン。モーメチルスチ レン,βーメチルスチレン。βークロルスチ レンなどのスチレン類、アクリル酸。メタク りル酸。マレイン酸。イタコン酸。クロトン 職,無水マレイン酸,メチル無水マレイン酸 などの斟助抜カルボン酸類またはその無水樹、 アクリル酸あるいはメタクリル酸のメチルエ ステル、エチルエステル、プロピルエステル、 プチルエステル、アミルエステル、エチルへ キシルエステル、オクチルエステル、2ーヒ ドロキシエチルエスチル、 2,2-ジメチルー 3ーヒドロキシプロピルエステル、2ーヒド ロキシプロピルエステル、5ーヒドロキシベ ンチルエステル、トリメチロールプロバンモ ノエステル、ペンタエリスリトールモノエス テル、グリシジルエステル、アリールエステ ル、ペンジルエステルなどのエステル類、ア

「クリル職あるいはメタクリル職のアモド、N

本発明の育分子化合物は次のようにして合成される。

例えば、アクリル酸あるいはメタクリル酸 のアルカリ金属塩と、

·下記一般式@

(式中、R_z, R_z及びR_zは前記と同じもの を安わす。)

で表わされるクロルメチルエーチル類と反応 させるか、

あるいは、

アクリル酸あるいはメタクリル酸と、

下記一般式面

(式中、R₂及びR₄は前配と関じものを表わす。)

で表わされるビニルエーチル類を酸無機の存在下に反応させることにより得ることができる単量体を、常法に従って単独重合させるか、あるいは該単量体と他のビニル系単量体の少なくとも1つと 共重合させることにより、本発明の一段式(1)の構造単位を有する實分子

化合物を得ることができる。

この際、各単量体の仕込み比は前記一般式 (I)で表わされる構造単位の単量体は 5 モル% 以上であることが好ましい。

本発明の感放射幕樹脂組成物には、必要に 応じてく更に染料。可提圖像を形成させるた めのプリントアウト剤。顔料。可塑剤。シラー ンカップリング剤。肝面活性剤及び前配離を 発生し得る化合物の酸発生効率を高める増騰 剤などを含有させることができる。 。るるで既下示。例(日本代表第2~もたの間終本 21 次

チャートのなっている。 一になっている。 一になっている。 一になっている。 しょうと、 なっしまりましま。 なっしまり、 なっとなり、 なっとなり、

。さきでなくとAでなる状態制の参イーマロ 4-NTGGGANET CUIDESCER - H ' C A * T ' C A B * V C ' (C G & 4 しょてれモエセーT) スソーイセー8 ノンサ アイルモトートーンギイトート , とロモイモ ン、ニトロヒレン、2, 4, 7ートリニトロップ CARTG-6 CARRACE CARRA 'スしゃんがいかりキロギュート 'ハしゃん ひじゃ プレインサキ アンサイン アントントルー = 40-6,1, 40 V 0 V 0 4 = = 70-6,1 , 20741=7, 21244; 44000 - 2 , 4 4 4 4 4 + , 4 ± C 4 4 4 4 × C 4 , U = U & Y - E . L - A = × C & A ₹ - b . b 「I 「I 、マエリイサキハーB 、E 、I ー ルニエト ひー8 仁 、マネカヒ 、マサモインアンシー 211 12464 1244 12462 1248 でもろが、例えば、アントラモン、フェナン 用地な鉄麹側の吹公コブリム鉄製彫るゆゆ

毎年頃上、対徳教師開開報修成題の再既本 市盟コ上本鉄大フリ本数コ製館の下離報を氏 ののよう

これもの地域和と部に限を発生しません。 他との報合は、キル比で 0.0 1/1~10/1 であり、好ましくは 0.1/1~5/1である。 また、このような地域和を使用することに より本発明の組成物の感じる改成域を容易に この本発明の組成物の感じる改成域を容易に

192173(8)

適宜設定する。

上記駅計する放射線は、可視光線、紫外線、 末線及び電子線などが使用できる。これらの 放射線弾としては、例えば炭光煙。カーボン アーク増。水板煙。ケミカルランプ。 KrFー ンランプ。、メタルハライドランプ。 KrFー エキシマーレーザー。XeCtーエキシマーレ ーザー。 ArFーエキシマーレーザー等の可視 及び紫外線頭。電子ピーム胎組。 ブラズマ放 射及びシンクロトロン放射等のX線類等を挙 げることができる。

またエネルギーピームによる走査で照射する方法も本発明に使用できる。このようなレーザーとしては、ヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンィオンレーザー、ヘリウム・カドミニウムレーザー及び染料レーザー等のレーザーあるいは熱電子放射銃、電界放射銃等の電子ピームを挙げることができる。

次いで上記感放射終樹脂層を約50℃~

ミン等のアルキルアミン類。ジェタノールア ミン, トリエタノールアミン等のアルコール アミン類, テトラメチルアンモニウムヒドロ キサイド, テトラエチルアンモニウムヒドロ キサイド, トリメチル (8 ーヒドロキシエチ ル) アンモニウムヒドロキサイド等の第四級 アンモニウム塩、またはピロール, ピペリジ ン等の環状アミン類などの水溶液を挙げるこ とができる。

また現像液中に必要に応じて他の添加剤、 例えば界面活性剤、混凝剤、安定剤、少量の 有機溶剤等の添加剤を添加するととができる。

ネガパターンは現像液として有機溶媒を用いることにより得ることができる。ここで用いられる有機溶媒は共宜合体の種類により異なる。

この有機溶媒としては、例えばジクロルメ タン、クロロベンゼン、トルエン、アセトン、 メチルエチルケトン、ジエチルケトン、イソ プロパノール、アニソール、酢酸ブチルある 180 での範囲、好ましくは80 で~150 での範囲で加熱する。との順射後の熱処理には50 、放射線が顕射された部分で一般式(I)に示される構造単位が、カルボン験を含む構造単位に変化することが後途の実施例1~4の 郊外吸収スペクトルにより示された。

次いで現像液で現像することによりパターンが得られるが、使用する現像液の観測によりポジあるいはネガパターンを得ることができる。

ポジパターンは現像被として、アルカリ性 水溶液を使用することにより得られる。

このアルカリ性水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸リリウム、炭酸カリウム、第二リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウマン・コープロピルアミン、ジエチルアミン、メチルジエチルアミン、メチルジエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルリエチルアニン、メチルリエチルアニン、メチルリエチルアニン、メチルジエチルアニン、メチルリエチルアニン、メチルリエチルアロス・ファルアロス・ファルアニアには、例えば水溶液を含む、クローは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、例えば水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含すないでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含すでは、水溶液を含むでは、水溶液を含むでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含すでは、水溶液を含す では かの たる では た から から では から から な た では から な た で で な から な で な で から から か

いはとれらの既合溶媒、もしくはとれらとヘ キサンなどの場合溶媒を適宜用いることがで きる。

<実 施 例>

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(合成例)

金成例1 (高分子化合物 A の合成)

…**高分子化合物**A

カリウム t ープトキシド 112.2 g モテトラヒドロフラン 1 0 0 0 m 4 中に 軽調させた 溶液にメタクリル酸 86.1 g を徐々に滴下してメタクリル酸カリウム塩とする。

次に、メテルクロルメチルエーテル 7 6.5 8 を加えて、室温で一夜反応させた。この反応舞合物を 5 4 の水中に注ぎ、エーテルで接 出し、エーテル層を水で洗浄した後、無水線 みモーエルモトれロウルセト, ブいむ川和台

··· 其份子化合物C

台成例3 (高分子化合物Cの合成) 。(別本図・茂)

ガン智癖と 日待合が午代海 ノン虫睛を 4.4

セトス 20 週代表のお台屋西白される野のコ

。 六 幹 全 a 0.6 补合置趋白 7

J 最游 、J 展所多砂原式α合白コン土、5 五

コキュロロミンセキへ、乙酸剤生剤部のコ

。式は熱は間 朝 3 丁 C 0 8 、 對 式 J 表 層 太 放 素 盤 , J 精 病 31 中 1 m 0 I 2 エ 4 4 多 8 8 9 0 0 4 6 4 = □ ▼

アットスソンてー 'a ta むまる 1 がって

セモトルヤエシキイエーのゴホモ軒で励土 35.46-6.01 (m, 2H, CH2=c-)

顯水臟,舞戰部下水多醇合購改员式作る軒 。 立し山寺を改成民献を 4mm~5

てれモエじィ , 独性散闘師1 。おり星を兼者 3. 御間4焼肥、よる糸瓜ま a 1.0 爛くホホス マエルイモトコ労働のコ。ゴサも報答コ↓m Desy Provovate, Fileson y Faso

エスモエムニソムる 0.08 難れじ セモト

··· 英别子化各物B

(旗台の日勝台外干役首) 2四萬台 。(風鶴図3底)

カリ麻薬 R A 勝合か千代高 , り宝郎 4 4 4

セトス原源代表のお台屋台白される群のコ 。 式 群 身 8 8 8 9 4 各 置 台 白 丁

J. 裁簿 , J. 藍形多時間芯の自白ささ出 , 写出

コオモ008くをキャンプは出る路径の2

J.熊址開朝 8 宁 J. O 8 , 掛 寸 J. 規 置 大 b. 索 煌

(8) 671261-6平周号

\$4.70 (4, 1H, -0-CH-0-), Ċн²

8 3. 5 0 (q, 2 H, -0-CH,CH,) ,

4 (-- р= *нэ +не +р) об.га

9 1. а 5 (4. з н. —о-с н—о—) ,

'Hb .

¢ 1. 1 5 (t, 8 H, CH2-CH2-),

: ホイセか た 御共 茂 揺 趙

原物図を設 : れイセンスの現代仮

CH²

。される関系と個人でクモト れキエンキイエー n O (S) 広巌韓頭不さよコモ 一キュナセトスの式 , 紅朴薫さたむ男のコ

。51.15CD 液体33 g 全得た。

のよ人びもそってお話代したコムンの七階派 **孔房、身去留きりじゅうないいたエテいが** 。式し最為ケムセセネ化と間

, 少職者31 8 m O L V エ 4 1 多 B 9 0 .0 4 U 1 エ ロモトットスソンマー 'o to ガよおまり I 顔 トルモトリネイトされる許少請土

\$2.54-6.04 (m, 2H, CH,=C-),

с́н³

\$2.24 (a, 2H, -0-CH2-0-),

\$3.40 (* 3H, CH,-O-),

\$1.90 (4, 3H, CH,-C-),

:れずせたス副共政語類

深徳図 1 歳 3 4 4 せた 大路 個代布

。れたち割断と聞んじゅん

、水やトびキイトの(1) 友盤制頭不 , きよコモ

ルイセンスの式 , お朴斎される野のコ 1208名得た。

お型の3月=0 1 / C s 8 ~ 0 8 点代 はくよ 3 ≤

コさす音楽丑賞 , 数去胃チルモーエケリガ ガリ教師でよりなものが開 の代りにクロルメチルベンジルエーテル156.6 gを用いるととにより、郷点94℃~96℃ /4mm Bgの液体150gを得た。

との得られた液体は、次のスペクトルデータにより、下記構造式(3)のペンジルオキシメチルメタクリル酸と確認された。

赤外吸収スペクトル: 第 5 図参照 核磁気共鳴スペクトル:

$$\mathcal{E}_{1.82}$$
 (d, 3H, $CH_{q} = \overset{CH_{3}}{C}$).

 $\mathcal{E}_{4.55}$ (s, 2H, $-O - CH_{z} - O - \bigcirc$).

 $\mathcal{E}_{5.32}$ (s, 2H, $O - CH_{z} - O - \bigcirc$),

 $\mathcal{E}_{5.38-5.02}$ (m, 2H, $CH_{z} = \overset{CH_{3}}{C} - \bigcirc$),

 $\mathcal{E}_{7.18}$ (s, 5H, $-\overset{H}{H}$)

メトキシメチルメタクリル酸= 5 2 / 4 8 で あった。

また、白色重合体の赤外吸収スペクトルを 調定し、高分子化合物 D と確認した(第 7 図 参照)。

合成例 5~7 (高分子化合物 E, F, Gの合成)

合成例4と全く関係に操作して上記賞分子 化合物 B, F, G を合成した。また、これら の赤外吸収スペクトルを第8 図(高分子化合 合成例1と全く関様に重合して、得られた 重合物の吸収スペクトルを測定し、高分子化 合物Cと確認した(第6回参照)。 <u>合成例4</u>(高分子化合物Dの合成)

··· 高分子化合物D

合成例 1 で合成したメトキシメチルメタクリル酸 5.0 g (0.0885 モル) , スチレン 4.0 g (0.0885 モル) 及び a, a'ーアゾイソブチロニトリル 0.06 g を、トルエン 8 ml に階解し、窒素ガス製換した後、80 ℃で 5 時質加熱した。

この反応組合物を冷却後、ジクロルメタン 20 mlで希釈し、この溶液をヘキサン.500 l中に注ぎ、生じた白色の沈殿物を沢過し、 乾燥して白色質合体 5.9 g を掲た。

得られた白色重合体の共重合比は酸で無水 分解後の酸価より求めたところ、スチレン/

物 E) , 第 9 図 (高分子化合物 P) , 第 1 0 図 (高分子化合物 G) に それぞれ示す。 実施例 1 ~ 4

下記第1表に示す高分子化合物で、0 g 及び 速放射線酸発生剤 0.35 g を、ジェチレング リコールジメチルエーテル 9 2.65 g に溶解し、 この溶液を 0.2 μm のメンブランフィルター で近遇して感放射線衡路組成物を開製した。 これらの組成物を、乾燥塗布膜厚が 1 μm になるようにスピナーを用いて岩塩粧に塗布

この膜に放射線線として100W低圧水銀灯(ウシオ電機製UL2-1BQ-W1)を用いて照射した(10mi/of)。

し、85℃で80分乾燥した。

照射した膜を105℃で10分間加熱した。 この放射線照射後の加熱館後の側膜膜のそれ ぞれの赤外吸収スペクトルを第11間一端14 図に示す。図中国は加熱館の赤外吸収スペクトルを示し、同は加熱能の赤外吸収スペクトルを示し、同じ加熱後の赤外吸収スペクトルを示す。

上へ 8 0.5 ~ 6.1 対量市産機済のきょの 5 。ゴリ難跡関氏のSTぴのT、し赤雌ケーモ T 8 5, 8 g lc 務群した感性観練組成物をホエー れモーエルモトセルーロ じんじょせいか

。そいてし示タムコをいてし魚土枕蓋丸なキ

。れっあり

- (0)	- 1. 0.0 - 2.5.4	
- °0 s o	A被台外干代章	E MANAGE
OCH ² -20 ² 001 ³ -	A被合为下代本	z 1490 04
, s.cr.so.,	A创合小干代再	I MANUE
原主統領統任成	は合当下代音	-

美工業

市水在付上山橋町,却水イセンス即頭投港の

される 、コモエナホコ図ト 1 歳~図1・1 雑

1~5阿班美

3 EI.O U J U P W X B 1.0 4 - * # N X V モトロドルアリイムで 三本 カススコニアリイ 、8 0 .b L 被合外午公寓卡示刘宪公藏团不 , SI 張 4 ウェミルて意味ならで式れる小質語層

。オン市を同的でからしてりも31金元

先 2 漢

の数は飛ブルで31頭29の3円蔵夷 , ゴキ・ 。六きケなムコで野き韓興印む秩良 プラス もかり 第中で かかか お 即 明 けっせん 下

-215-

- e x O x - x x x v x v t c b e O mu 28.0 d よぶ健康と一々れさい日チーれ セモスーサー

リーアリチェーヨ1Xの18.0 類口間, さま

心ななよろいなと人と制物で無難が裏裏資料

潜のる姓の子、(両岐08(びと2)(倉原

ヤドマケ(異かね京東) 8 一日MH翅会界で

なれて、独勝成闘役の15522301、3提派

あずm20に対馬鹿のおろのコ。ゴム熱砂貫 伝のを丁ぴさ8、J市煮丁ーセンス多時取職 顔護兼様放題の頭上 , ゴーハェセンにでい B さ S . A T み モーエ れ キ と ひ み ー に じ と じ し ギ エ ひ

社目現るのイセンドをドセモス , 21用多 (雑

ポンセト に 減 草土 (高 土 草 英 フィルト 社

アンム新島原 ,い用まる93頭89煙なかの

き加瀬丁しく関荷線派五套を開布検張るなら

こな行き郵展階段00万で62、71用多熱度 DN-3C(菓イオトに筆在干燥)の8円ND 京島原田頭と9壁は木、蜂株は調食015万 セッモンテイスート . 簡別IS . B &I.O 益別重) イセムでをたできだ、51以離水田首 このようにして得られた平龍印刷監封料を

ーてじもコ金売社目題るダルーセスーンや

ムルトで真容士書, ブリム陸雄出、路

この戦闘膜にKrFーエキシマーシーザーを

。さら永少雄曲型勢の題

□ 競争分子化备 類 D 西放射磷岩溶组成物

では、これは、

新兆 , なかし示る韓曲型勢のチン図21 歳

素及多頭剛用の1~3段商表となる。ゴミ * & H

。 立っかななななな。 全く数にななかった。

ム合製さし会販機取るペアの影路日1、14台 群式し動既、熱成さ位プリ函類:氏の発移原む

果前のす。ホケ両を沿突攻撃をよっ長難両軒

枚ムコまんで魚部資料の L I ~ 0 8 , アン糖 出い頭と9壁で木の来跡、お頭と9種である

い用き物魚路維持	対数の原統本と	《集』集
Q 0 6		1,0000011
	*	

7. 用多勝魚脂繊維は悪の原剤本さん薬2農				
2 0 6		MACH		
1.58	平融合小下代育	1 MANAGE		
1.0E	3.融合小下6.海	9 MPR		

1.54	不動台外下位有	7 Januar
7° 0 49	国的合为干品库	9 M/9/ 046
6 ₹8.0	8歲431千66年	S MARIONE
WENG PART	阿伯尔王(汉)	

6 30 6		MACH
1. 54	不融合小下代声	4 阿爾萊
7° 040	3.他会小干 位 库	9 1490(3 46
6 }8 .0	B 数台外下设库	5 1490
建产品的制造	東の子化会物	

63 0 6		MACH	
1.54	RMA外下代海	1 MANAGE	
1. 030 .	■協会小干品本	9 MARKS	
648.0	BEST COF	g LONG	

THEN ENTERNIC (ST. CF. SO.

ンがきれいに解像できた。

爽施例 9

実施例 5 ~ 7 と全く関機にして下記の感放射線組成物から平版印刷材料を得た。

育分子化合物 G

2.4 g

ポリピニルフェノール

9.8.

(丸善石油化学製,マルカリンカーM)

トリフェニルスルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート

ペリレン

0.35 g

ジエチレングリコールジメチルエーテル: 87.6g

現他放として、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 2.38 % 水溶液(東京広化製、NMD-3)を用い、ステップダブレットが5 段クリアーとなる時間は3 0 秒であった。また、この印刷版は枚葉オフセット印刷機にかけ印刷したところ、良好な印刷物を得ることができた。

英施例10,11

陽極酸化されたプラシ研磨アルモニウム板

**ステップタブレットの5段目がベタとなる時間

前述したように市販のネガ型PS版(富士写真フィルム製FNS)の適正照射時間が90 砂であるから、本実施例の樹脂組成物は高感度であることが判かる。

<発明の効果>

4. 図面の簡単な説明

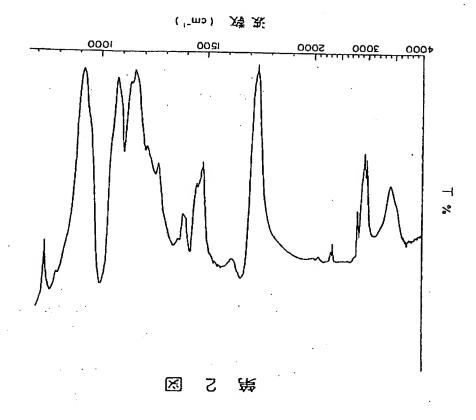
第1回はメトキシメチルメタクリル酸の赤外 吸収スペクトル、第2回は高分子化合物 A の赤 外吸収スペクトル、第3回はローメトキシェチ に第3表に示す組成の感飲射線樹脂組成物を ホエーラーで独布し、70℃で20分割乾燥 した。乾燥強布量は約20g/ヹであった。 この版材料を寄圧水銀灯でステップタブレッ ト及びネガ圖律を密着して照射し、次いで 105℃で10分質加熱後、第3表に示す現 律板で現像したところ、きれいなネガ顕像が 得られた。

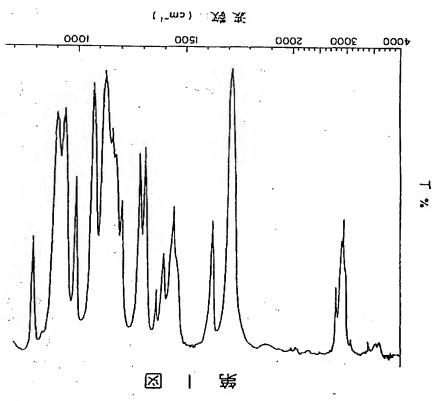
第 3 表

	PERCENTIFICATION	現線被	湖正原外特別"
支施例10	高分子化合物A 7.0g		
	オニウム塩°0,85g	トルエン	
	ペリレン 0.08g	(25%,	0.689
	725VN 12-4 92, 65g	120(9)	
突施例1 1	高分子化合物s 7.0g	ひクロル	
	オニウム塩 1.05g	エタン	}
	ペリレン 0.19g	(25°C,	2. 5
	529V/72-4 91.786	60(9)	

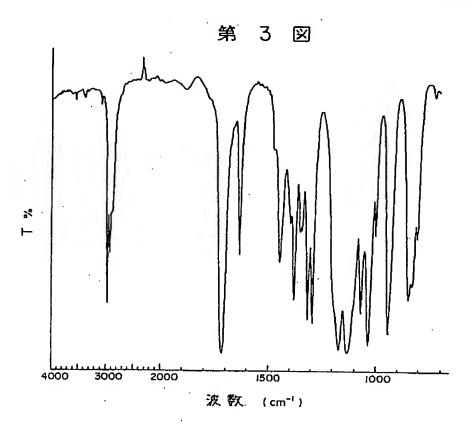
キトリフェニルスルホニウムトリフルオロメチルスルホネート

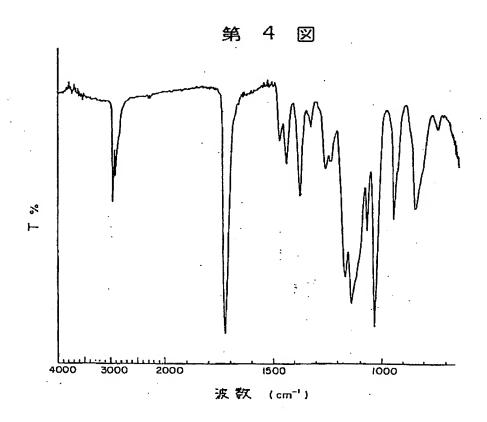
ルメタクリル酸の赤外吸収スペクトル、第4図 は高分子化合物Bの赤外吸収スペクトル、第5 図はペンジルオギシメチルメタクリル酸の赤外 吸収スペクトル、第 B 図は高分子化合物での余 外吸収スペクトル、第7 間は富分子化合物 D の 赤外吸収スペクトル、第8間は真分子化合物 E の赤外吸収スペクトル、第9図は高分子化合物 Fの赤外吸収スペクトル、第10 間は高分子化 合物 G の赤外吸収スペクトル、第11 図(a)。第1 2 図(a), 第13 図(a)及び第14 図(a) は英雄例1, 2, 3及び4における放射線照射後の樹脂膜の 赤外吸収スペクトル、第11図(b)。第12図(b)。 第13図(b)及び第14図(b)は同じく実施例1。 2, 3及び4における放射線照射,加熱後の衡 脂膜の赤外吸収スペクトル、第15回は実施例 8で得られた樹脂の物性曲線を示すグラフであ 8.

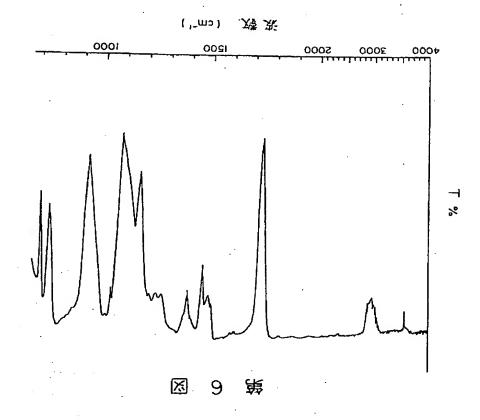


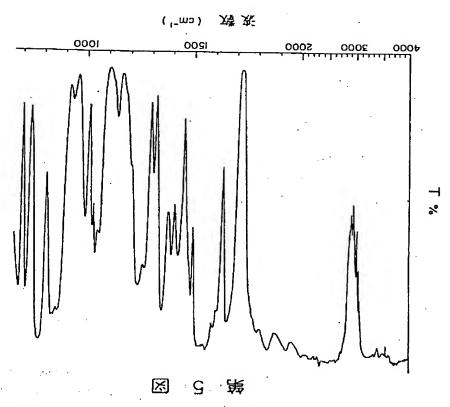


移開手3-192173(12)

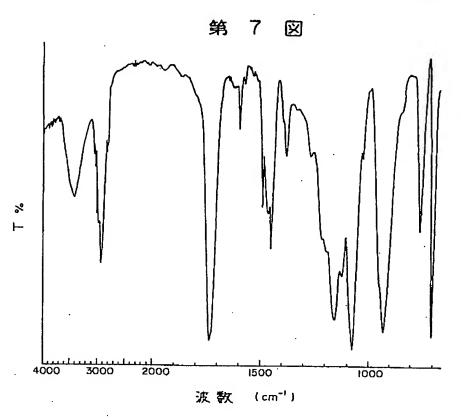


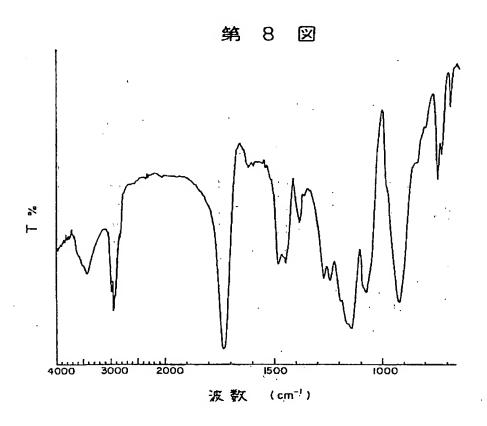


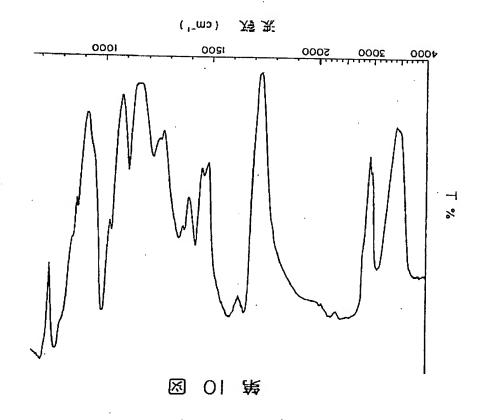


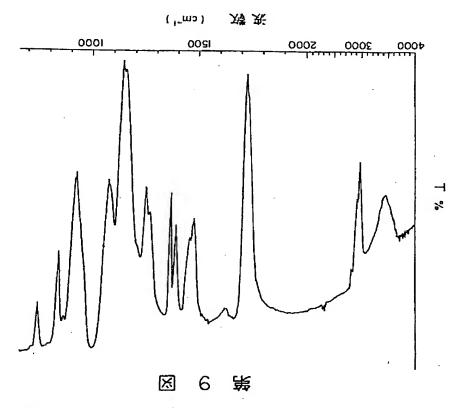


(*1) 571591-8平開群

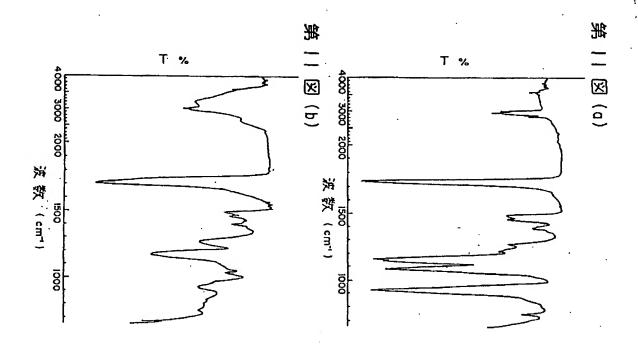


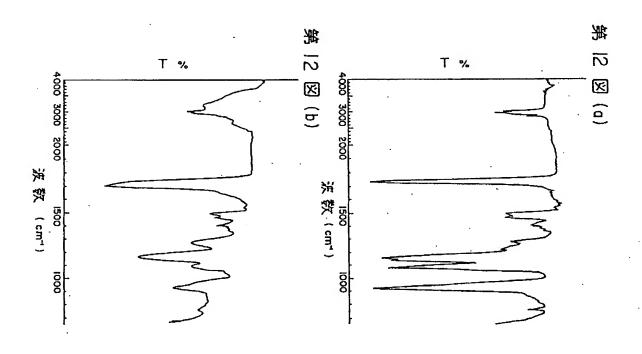


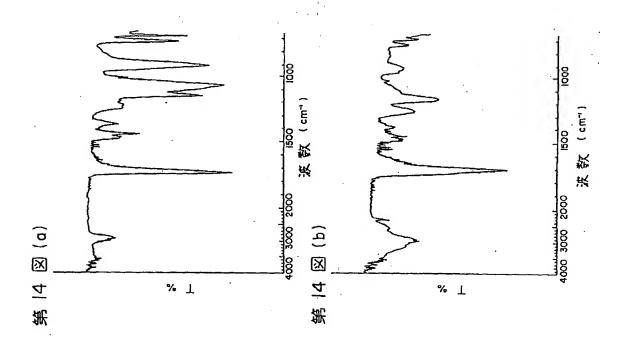


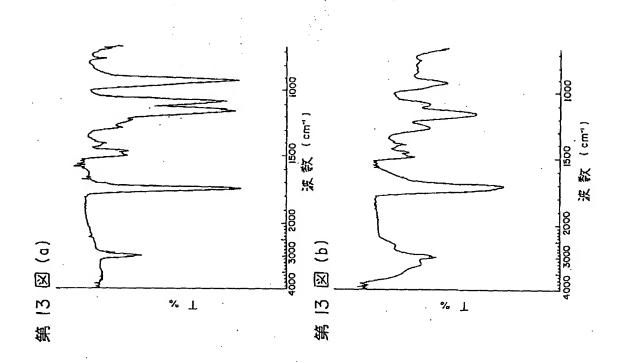


(91) 871591-8平開群

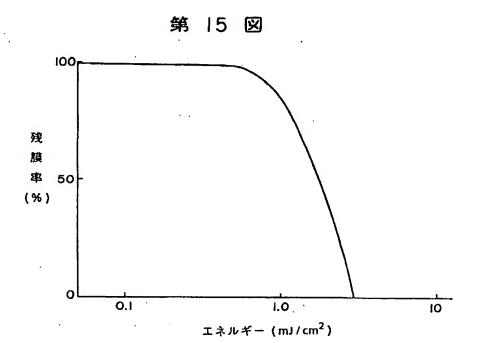








14 間 年3-192173(18)



たき こうしゅう		
1. 5	識別配号	庁内整理番号
5/00 7/004	P N W 5 1 5	6904-4 J 7124-2 H 7124-2 H
7/004 7/039	9 1 5	

		* <u>.</u>